

Gestión y sostenibilidad ambiental

Artículo de investigación

Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales

Voltammetric Quantification of Paraquat and Glyphosate in Surface Waters

Determinação voltamétrica de paraquato e glifosato em águas superficiais

William Roberto Alza-Camacho,¹ José Mauricio García-Colmenares,² Sandra Patricia Chaparro-Acuña³

¹ Químico de alimentos, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Estudiante, Maestría en Ingeniería Ambiental, Grupo de Investigación en Química Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia. william.alza@uptc.edu.co

² Químico de alimentos, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Investigador, Grupo de Investigación en Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia. josemauricio.garcia@uptc.edu.co

³ MSc, Universidad Nacional de Colombia. Profesor asistente, Escuela de Ciencias Químicas, Grupo de Investigación en Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia. patricia.chaparro@uptc.edu.co

Fecha de recepción: 19/11/2015

Fecha de aceptación: 15/05/2016

Para citar este artículo: Alza-Camacho WR, García-Colmenares JM, Chaparro-Acuña SP. Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales. Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria. 17(3):331-345

DOI: http://dx.doi.org/10.21930/rcta.vol17_num3_art:510

Resumen

El uso indiscriminado de plaguicidas en los cultivos genera un impacto ambiental negativo que afecta a los organismos vivos, al suelo y al recurso hídrico. Por lo tanto, es necesario evaluar la residualidad de este tipo de sustancias en fuentes de agua que sirven como abastecimiento para la comunidad, los animales y las labores agrícolas. Con base en esto, se plantea una metodología electroquímica sencilla, económica y asequible para la cuantificación de paraquat y glifosato en las fuentes hídricas aledañas a los cultivos de papa de tres veredas del municipio de Ventaquemada (Boyacá). El estudio fue realizado usando como electrolito de soporte la solución *buffer* Britton-Robinson, un electrodo de trabajo de carbón vítreo,

Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como electrodo auxiliar. Se validaron los métodos de voltametría de onda cuadrada (VOC) para ambos compuestos, los cuales presentaron un potencial de -650 y -545 mV, respectivamente. La linealidad de los métodos presentó un coeficiente de correlación de 0,9949 y 0,9919. Los límites de detección y cuantificación fueron de 130 y 190 µg/L para paraquat y de 40 y 50 µg/L para glifosato. De las muestras evaluadas se obtuvo un valor de paraquat entre 0,011 y 1,572 mg/L, y de glifosato entre 0,201 y 2,777 mg/L, lo que indica que estos compuestos están presentes en las fuentes hídricas cercanas a los cultivos y que pueden estar causando serios inconvenientes a la salud humana.

Palabras clave: contaminación, control químico de malezas, papa, residuos de plaguicidas, recursos hídricos

Abstract

The indiscriminate use of pesticides on crops has a negative environmental impact that affects organisms, soil and water resources, essential for life. Therefore, it is necessary to evaluate the residual effect of these substances in water sources. A simple, affordable and accessible electrochemical method for Paraquat and Glyphosate quantification in water was developed. The study was conducted using as supporting electrolyte Britton-Robinson buffer solution, working electrode of glassy carbon, Ag/AgCl as the reference electrode, and platinum as auxiliary electrode. Differential pulse voltammetry (VDP) method for both compounds were validated.

Linearity of the methods presented a correlation coefficient of 0.9949 and 0.9919 and the limits of detection and quantification were 130 and 190 mg/L for Paraquat and 40 and 50 mg/L for glyphosate. Comparison with the reference method showed that the electrochemical method provides superior results in quantification of analytes. Of the samples tested, a value of Paraquat was between 0,011 to 1,572 mg/L and for glyphosate it was between 0.201 to 2.777 mg/L, indicating that these compounds are present in water sources and that those may be causing serious problems to human health.

Keywords: Contamination, Chemical weed control, Potatoes, Pesticide residues, Water resources

Resumo

O uso indiscriminado de praguicidas nas culturas gera um impacto ambiental negativo que afeta aos organismos vivos, ao solo e ao recurso hídrico. Pelo tanto, é preciso avaliar a residualidade deste tipo de substâncias em fontes de água que são utilizados como fornecimento para a comunidade, os animais e as labores agrícolas. Com base em isto, sugere-se uma metodologia eletroquímica simples, económica e acessível para a quantificação de paraquato e glifosato nas fontes hídricas próximas às culturas de batata de três veredas do município de Ventaquemada (Boyacá). O estudo foi realizado usando como eletrólito de suporte a solução *buffer* Britton-Robinson, o eletrodo de trabalho de carvão vítreo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e

platino como eletrodo auxiliar. Validaram-se os métodos de voltametria de onda quadrada (VOC) para ambos compostos, os quais apresentaram um potencial de -650 e -545 mV, respectivamente. A linearidade dos métodos apresentou um coeficiente de correlação de 0,9949 e 0,9919. Os limites de detecção e quantificação foram de 130 e 190 µg/L para paraquato e de 40 e 50 µg/L para glifosato. Das amostras avaliadas se obteve um valor de paraquato entre 0,011 e 1,572 mg/L, e de glifosato entre 0,201 e 2,777 mg/L, o que indica que estes compostos estão presentes nas fontes hídricas próximas aos cultivos e que podem estar causando sérios inconvenientes à saúde humana.

Palavras chave: contaminação, controle químico de ervas daninhas, batata, resíduos de praguicidas, recursos hídricos

Introducción

El agua es un elemento básico para la vida y es usada para satisfacer las necesidades diarias, así que el control y reducción de la contaminación de este recurso es uno de los desafíos de los científicos. El uso indiscriminado de plaguicidas conduce a la polución de suelos y aguas, que es uno de los problemas más graves que afronta el mundo actualmente, debido al alto riesgo para la salud del ser humano, de los animales y de los ecosistemas. El aumento en la utilización de pesticidas para labores agrícolas e industriales ha incrementado la productividad, pero al mismo tiempo ha generado residuos que en muchas ocasiones exceden los límites legales (El-Mhammedi et al. 2010). Las fuentes hídricas son las más contaminadas debido a la lixiviación de estos compuestos en el suelo, las aspersiones y la aplicación en zonas aledañas a pozos, lagunas y riachuelos. Dichos compuestos afectan ampliamente la calidad del agua, puesto que la mayoría no son biodegradables.

El paraquat (1,1-dimetil-4,4-bipiridilo cloruro) es un herbicida no selectivo, posemergente y de contacto, que es aplicado a las malezas; posee un amplio espectro de control (Bromilow 2004) y es uno de los compuestos más usados junto con el glifosato y glufosinato (Bajwa 2014). Sin embargo, se sabe que es una de las sustancias más tóxicas debido a que ha causado muchas intoxicaciones en humanos, cuyos principales órganos afectados son los pulmones (Chen y Lua 2000; Li et al. 2014). El fallo respiratorio se asocia con el daño oxidativo del epitelio alveolar, lo que produce fibrosis (Suntres 2002). La Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos (EPA 2014) muestra los niveles máximos de uso para contaminantes permitidos en aguas potables (MLC), dentro de los cuales no está el paraquat, porque en este país es de “uso restrictivo” (CDC 2013), pero está el diquat (compuesto de la familia del paraquat), cuyo uso permitido es de 0,02 mg/L (EPA 2014). La cuantificación de este herbicida se ha llevado a cabo por espectrofotometría UV-Vis (Rai et al. 1997), espectrometría de masas (recomendado por la EPA), cromatografía líquida de alto rendimiento (Paixao et al. 2002; Zou et al.

2011), potenciometría (Saad et al. 1998), cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (Taguchi et al. 1998) y de par iónico (Ito et al. 2005), voltametría (Rühling et al. 1999; Monk et al. 1999; Souza y Machado 2005; Dos Santos et al. 2010; El-Mhammedi et al. 2010) y sensores amperométricos (Dedzo et al. 2012).

El glifosato (N-fosfometil glicina) es un herbicida no selectivo de amplio espectro usado en la agricultura para el control de hierbas indeseables en los cultivos (Williams et al. 2000). Este producto ha sido considerado de baja toxicidad para los mamíferos (Vreeken et al. 1998), sin embargo, hay estudios que sugieren que este compuesto es tóxico (Dallegrave et al. 2003; Gasnier et al. 2009). El límite residual máximo de este herbicida en aguas es de 0,7 mg/L (EPA 2014). Se ha incrementado el desarrollo de técnicas analíticas para la cuantificación de glifosato, dentro de las cuales se encuentran la espectroscopía UV-Vis (Jan et al. 2009; Hu y Zhao 2011; Waiman et al. 2012), la cromatografía líquida de alto rendimiento HPLC (Petersen et al. 2011), la cromatografía líquida de intercambio iónico (Chen et al. 2013; Lan et al. 2013), la cromatografía de gases (Tseng et al. 2004), la voltametría (Songa et al. 2009; Laguarda-Miro et al. 2012), la electroforesis capilar (Kodama et al. 2008), la amperometría (Sánchez-Bayo et al. 2010), la fluorescencia (Jiang y Lucy 2007) y la espectrometría de masas (Ibáñez et al. 2006). La mayoría de estas técnicas presentan problemas como la inestabilidad de los reactivos, lo costoso de los equipos o la complejidad del pretratamiento de las muestras.

La voltametría es una técnica de cuantificación analítica de amplio espectro, económica, versátil, amigable con el ambiente y de fácil implementación. Esta técnica se ha usado en la determinación de trazas de metales pesados, aniones, sulfuros, nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos, en aguas, alimentos, productos químicos y baños galvánicos a niveles de ppt, ppb y ppm (Vega et al. 2007; Tonle et al. 2011; Yin et al. 2011). Los mayores avances en esta área son el incremento en la exactitud de las mediciones y la reducción de costos (Dedzo et al. 2012). El objetivo de este trabajo fue validar los métodos

voltamétricos para la cuantificación de paraquat y glifosato en aguas y evaluar el contenido de estos plaguicidas en fuentes hídricas provenientes de la zona norte de Ventaquemada (Boyacá).

Materiales y métodos

Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. Principios activos: paraquat 99,9 % (1,1'-Dimetil-4,4'-dicloro bipyridina) de Sigma; glifosato 99,9 % (N-fosfonometil glicina de isopropilamina) de Sigma; hidróxido de sodio 98 % de Panreac; ácido bórico 99,8 % de Merck; ácido fosfórico 85 % de Carlos Herba; ácido acético 99,5-100,5 % de Panreac; ácido sulfúrico 98 % de M&B; y EDTA 99-101 % de Panreac. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada, con conductividad menor de 0,05 μS (Sistema Milli-DiTM y Simplicity).

Equipos

El estudio se realizó con un polarógrafo BAS CV 50W, equipado con un analizador voltamperométrico, y una estación electroquímica CGME analizador, conformada por un electrodo de trabajo carbón vítreo BASI MF-2070, un electrodo de referencia Ag/AgCl BASI MF-2052 y un electrodo auxiliar de platino BASI MW-1032. Adicionalmente, se usó una balanza analítica Boeco BAS 32 resolución 0,0001 g, pH-metro Schott CG 842 resolución 0,01 y conductivímetro YSI 63 resolución 0,1. Todos los equipos cuentan con su certificado de calibración.

Soluciones

A partir de las soluciones estándar de 1.000 mg/L de paraquat y glifosato, se prepararon soluciones de trabajo de 100 y 10 mg/L. Las medidas voltamétricas se realizaron en solución *buffer* Britton-Robinson como electrolito de soporte (0,618 g de ácido bórico, 0,56 ml de ácido acético, 0,48 ml de ácido ortofosfórico, para un volumen final de 100 ml con agua desionizada) y se ajustó el pH con NaOH y H₂SO₄ 1N.

Prevalidación y validación de los métodos analíticos

Selección del pH de trabajo

El valor de pH $5 \pm 0,2$ del paraquat fue tomado según lo reportado por Souza y Machado (2005). Para el glifosato, el comportamiento electroquímico se evaluó en un rango de pH 1 a 7.

Limpieza de los electrodos y optimización de los parámetros para la detección electroquímica

Al sistema de electrodos se le realizó una limpieza química y electroquímica: primero se efectuó un ataque químico con solución de HNO₃ al 10 % durante 300 s a 100 rpm, luego se sometió a modo de voltametría cíclica en una solución de NaCl saturado en un rango de 2.000 a -2.000 mV a 100 rpm (esta última operación se repitió durante cinco ciclos consecutivos). Se realizó un enjuague en el intermedio y al final de cada procedimiento con agua desionizada por 120 s a 100 rpm. La optimización de las condiciones para la determinación de la señal de cada plaguicida se evaluó mediante un diseño factorial 3⁴ (sensibilidad 1, 10 y 100 $\mu\text{A/V}$; tiempo de quietud 5, 10 y 15 s; amplitud de onda 20, 25 y 30 mV; y tiempo de desoxigenación 20, 60 y 100 s). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Para la medida voltamétrica (paraquat y glifosato) se agregó un volumen conocido de solución de trabajo en un rango de 0,1-3,0 mg/L, 3 ml de agua y 4 ml de la solución electrolítica. La mezcla obtenida se transfirió a la celda electroquímica y se programó el equipo según las condiciones optimizadas. Los potenciales seleccionados para la determinación cuantitativa de cada plaguicida fueron tomados según la respuesta voltamétrica de oxidación que el compuesto generaba.

Selección de la curva de calibración

Las concentraciones de las soluciones estándar de paraquat fueron 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 mg/L y para glifosato 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mg/L.

Tabla 1. Condiciones optimizadas para cada técnica de análisis

Parámetro	Herbicida	
	Paraquat	Glifosato
Técnica de análisis	VOC ^a	VOC ^a
Potencial inicial (mV)	-500	-400
Potencial final (mV)	-1.100	-800
Sensibilidad ($\mu\text{A/V}$)	10	10
Tiempo de quietud (s)	5	5
Amplitud de onda (mV)	25	20
Frecuencia de onda (Hz)	15	15
Tiempo de desoxigenación (s)	60	60

^a voltimetría de onda cuadrada

Fuente: Elaboración propia

Validación de los métodos

Se determinaron los principales atributos del método: límite de detección (DL), límite de cuantificación (QL), sensibilidad, precisión (con desviación estándar y coeficiente de variación) y exactitud (con porcentaje de recuperación), parámetros según Eurachem (2005). El procedimiento se llevó a cabo mediante la evaluación de seis lotes de soluciones compuestas por un blanco (solución Britton-Robinson), un estándar alto (2,7 y 1,8 ppm para paraquat y glifosato respectivamente), un estándar bajo (0,27 y 0,18 ppm), dos muestras naturales (dos muestras de agua recolectadas en la zona norte del municipio de Ventaquemada, Boyacá), un adicionado alto (2,7 y 1,8 ppm) y uno bajo (0,27 y 18 ppm). El estudio fue realizado por dos analistas. Los resultados fueron contrastados con los obtenidos en contra-muestras por la técnica de espectroscopia UV-Vis, según el método 969.09 de la AOAC (1990), y Besagarahally et al. (2006). Las diferencias significativas se determinaron mediante un *análisis de varianza*, con el uso del *software* estadístico SPSS 18 para Windows.

Determinación de paraquat y glifosato en aguas superficiales mediante los métodos validados

Diez muestras de agua (dos litros por cada muestra y por triplicado para cada plaguicida: 60 litros en total) fueron recolectadas en forma aleatoria en las veredas de Puente Boyacá, Bojirque y Montoya (figura 1) —municipio de Ventaquemada (Boyacá)—. Este municipio colinda con Tunja y Samacá (norte), Jenesano y Nuevo Colón (oriente), Turmequé y Villapinzón (sur) y Guachetá, Lenguazaque y Villapinzón (occidente). Tiene una extensión total de 159.329 km², de la cual solamente 0,5 km² corresponden al área urbana, lo que indica que el resto del terreno está dedicado a labores agrícolas, dentro de las cuales se destacan los cultivos de papa y zanahoria (Alcaldía de Ventaquemada 2014). La temperatura media oscila entre 8 y 14 °C. La mayor extensión de cultivos se encuentra en las tres veredas seleccionadas para el muestreo, el cual fue realizado en diferentes fuentes hídricas aledañas a los cultivos, como quebradas y reservorios, principalmente, en los meses de junio y julio de 2014.

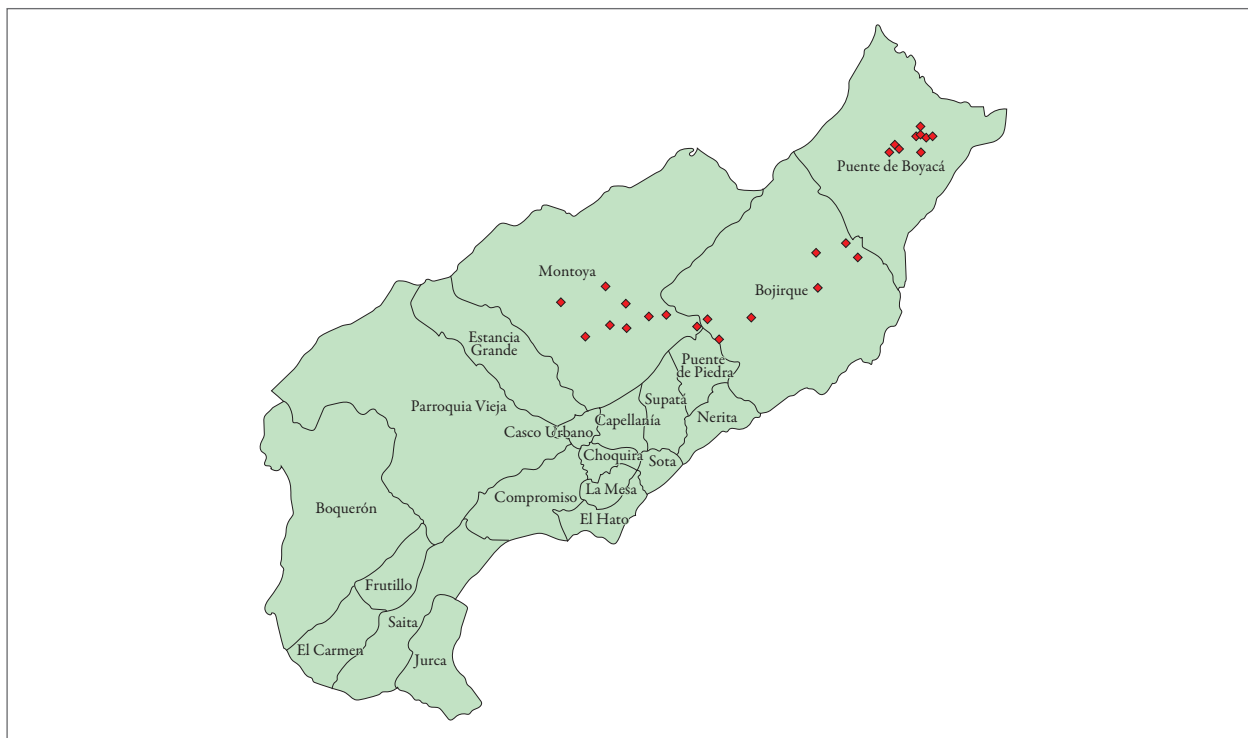


Figura 1. Sitios de muestreo en el municipio de Ventaquemada (Boyacá, Colombia).

Fuente: Elaboración propia

La toma, transporte, conservación y pretratamiento de las muestras se llevó a cabo según las normas de la APHA (2012). Se tomaron alícuotas de 10 ml de agua, a las cuales se les adicionó 1 ml de EDTA 0,01N como solución acomplejante. Luego, se agitaron durante cinco minutos en un rotador orbital (marca Unico, modelo L-RT28). El precipitado resultante fue separado con la ayuda de un equipo de filtración con bomba de vacío (marca Barnant Company, modelo 400-3910) y papel filtro de fibra de vidrio grado GC-50 de 47 mm. La cuantificación de los plaguicidas fue realizada como se describió en el procedimiento. Con la intensidad de corriente generada, se calculó la concentración de cada herbicida, para lo cual se emplearon las ecuaciones lineales de las curvas de calibración.

Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua

A las muestras de agua recolectadas se les analizó pH, conductividad, turbidez, nitritos, nitratos, cloruros y fosfatos según los métodos de la APHA (2012).

Diseño experimental

La validación se evaluó a través de un diseño factorial 2^6 y las muestras se analizaron al azar por triplicado. En total, fueron realizados 64 ensayos por dos analistas.

Resultados y discusión

Prevalidación de los métodos analíticos

Dentro de la prevalidación de los métodos se seleccionó el pH de trabajo, se determinaron los parámetros para la detección electroquímica y se elaboró la linealidad.

Selección del pH de trabajo

La selección del pH óptimo de trabajo se evaluó con el fin de observar la relación del pH frente a la intensidad de corriente de la especie electroactiva analizada. El comportamiento electroquímico del glifosato se evaluó en solución Britton-Robinson

como electrolito de soporte; el estudio se realizó en un rango de pH de 1 a 7 unidades (figura 2a). La mayor intensidad de reducción se presentó en pH 2.

El glifosato (ácido fosfometil amino acético, $C_3H_8NO_5P$) (figura 2b), determinado por reacción catódica por la técnica de voltametría de onda cuadrada (VOC) a pH 2, presentó un comportamiento reproducible. El potencial de oxidación obtenido -545 ± 10 mV (figura 3a), contrastado con otros reportes, presenta similitud. Teófilo et al. (2004) realizaron la determinación catódica de glifosato con previa derivación, con la técnica

VOC, y determinaron un potencial de reducción de -700 mV. Los mismos autores reportaron en 2008 estudios por la técnica de voltametría diferencial de pulso (VDP), en los cuales hallaron el mismo potencial de reducción para este compuesto. También han sido utilizados electrodos de cobre y níquel para obtener señales de oxidación de glifosato: Sierra et al. (2008) detectaron glifosato con estos electrodos. Según su estudio, primero se involucra la oxidación electro-catalítica del analito en un medio fuertemente alcalino y luego ocurre un proceso de acomplejamiento entre los iones de cobre y el analito en medio neutro.

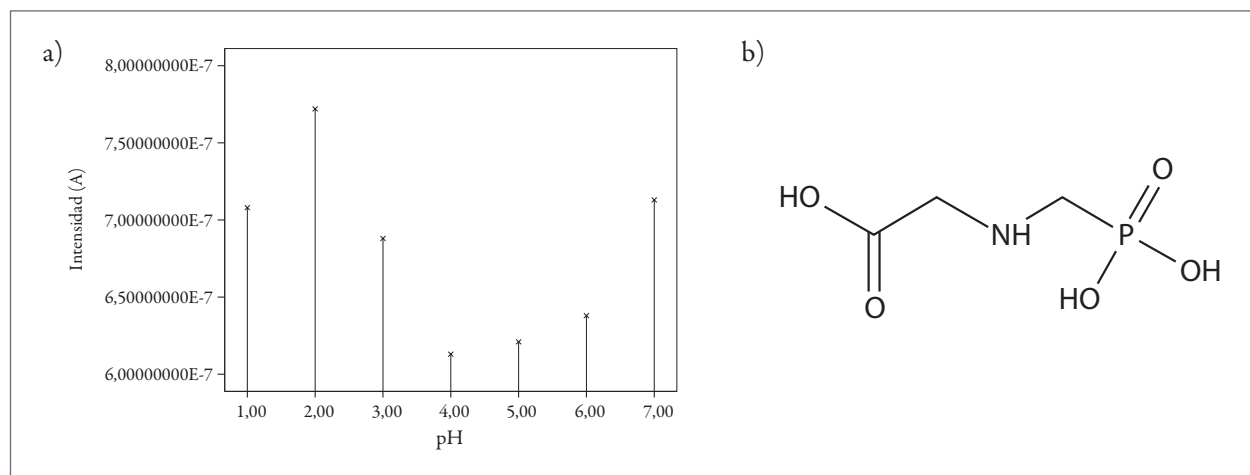


Figura 2. Comportamiento electrolítico de glifosato (a) y estructura de glifosato (b).

Fuente: Elaboración propia

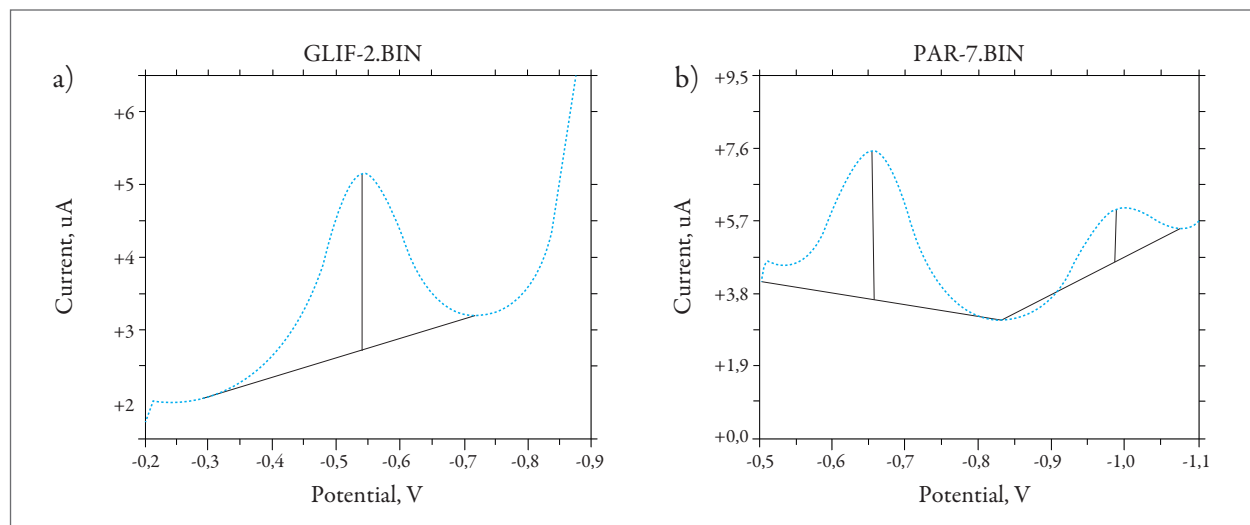
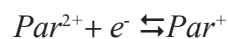


Figura 3. Voltagamas anódicos de glifosato (a) y paraquat (b).

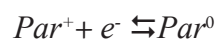
Fuente: Elaboración propia

El comportamiento electroquímico del paraquat fue llevado a cabo por la técnica VOC a pH 5, según lo reportado por Souza y Machado (2005). El paraquat presentó dos potenciales de oxidación: -650 y -985 ± 6 mV (figura 3b). Reportes de Rühling et al. (1999), mediante el empleo de la técnica VDP y electrodo de gota de mercurio, determinaron tres plaguicidas, entre ellos, paraquat, y encontraron dos potenciales de oxidación -600 y -1.400 mV para este herbicida. Souza y Machado (2005), mediante el empleo de microelectrodos de oro por la técnica de análisis VOC, hallaron potenciales de oxidación de -640 y -940 mV. Monk et al. (1999) estudiaron el comportamiento electroquímico del paraquat en medio acuoso, con la aplicación de voltametría cíclica, y detectaron dos picos, el primero, en -700 mV y, el segundo, en -1.200 mV. El primer pico es generado por la formación del catión radical ($Par^{2+} + e^- \rightleftharpoons Par^+$) y el segundo pico, por la formación de la especie neutral ($Par^+ + e^- \rightleftharpoons Par^0$). De acuerdo con los autores, luego se daba una dimerización química. Ambos procesos son considerados como totalmente reversibles.

El proceso electroquímico del paraquat es cuasi reversible según lo describen Souza y Machado (2005): la primera señal -650 ± 6 mV (figura 3b) representa el primer proceso de oxidación (ecuación 1) escaneado de -500 a -1.100 mV, el cual es seguido por una segunda oxidación (ecuación 2) a -985 ± 6 mV. Finalmente, hay formación de un dímero con dos cargas positivas cuasi reversible (ecuación 3).



Ecuación 1



Ecuación 2

Subsecuente formación de un dímero:



Ecuación 3

Parámetros para la detección electroquímica

Los potenciales seleccionados para la determinación cuantitativa de cada plaguicida fueron tomados según la respuesta voltamétrica de reducción u oxidación que el plaguicida generaba. Estos potenciales fueron establecidos por determinación anódica: glifosato -545 ± 10 mV y paraquat -650 y -985 ± 6 mV. Los potenciales contrastados con otros métodos voltamétricos presentan desplazamientos en los potenciales redox, debido a que emplean electrodo de trabajo de gota de mercurio, modificación de electrodos y diversos electrolitos de soporte: paraquat -600 y -1.400 mV (Rühling et al. 1999), -640 y -940 mV (Souza y Machado 2005), y glifosato -700 mV (Teófilo et al. 2004; Teófilo et al. 2008).

Linealidad de los métodos

Se graficó la respuesta generada por el equipo —intensidad (amperios) vs. concentración—, lo cual permitió establecer el rango lineal del método y la construcción de las curvas de calibración. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9949 (paraquat) y 0,9919 (glifosato) (figuras 4a, 4b, 4c y 4d).

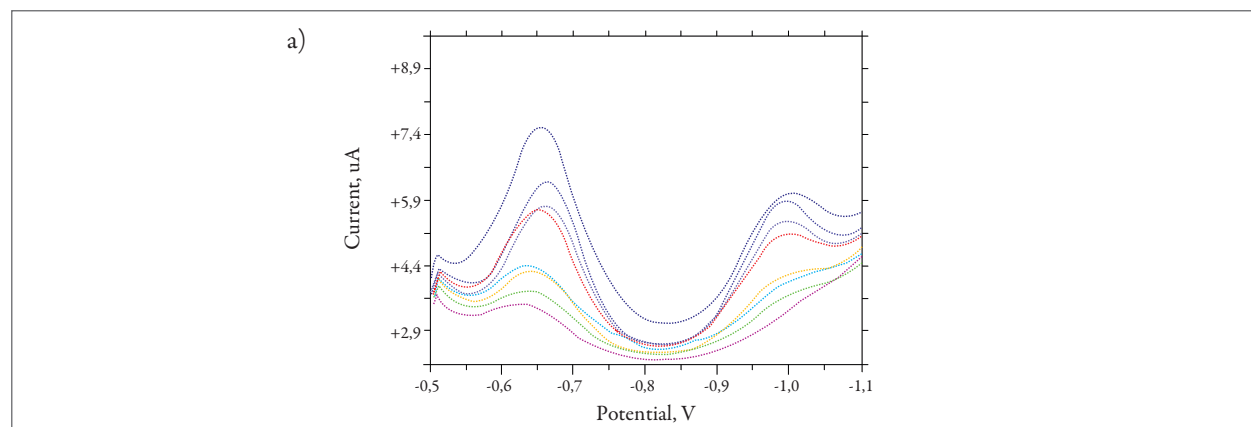
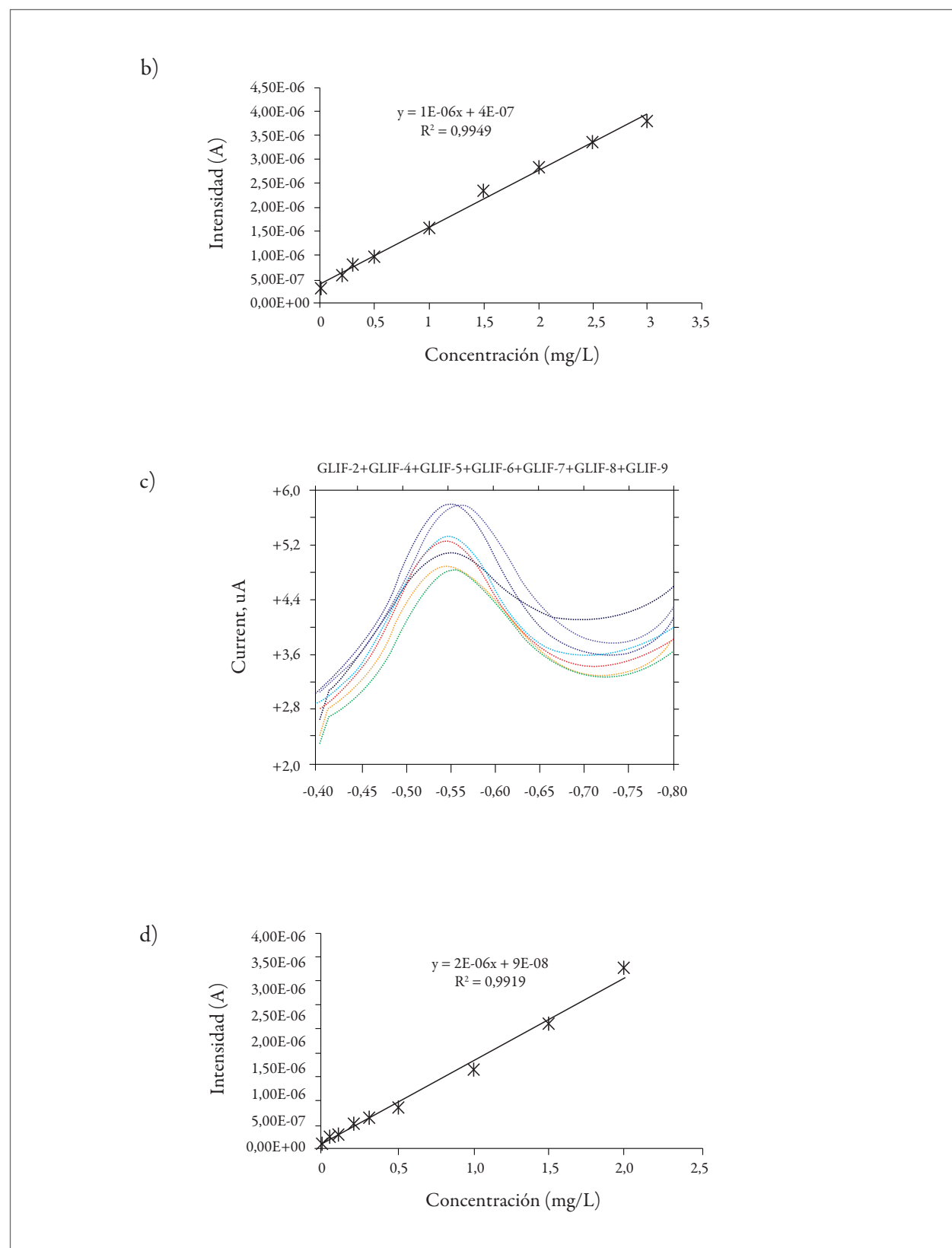


Figura 4. Curvas de calibración del método de paraquat (a y b); glifosato (c y d).

Fuente: Elaboración propia

(Continúa)

(Continuación figura 4)

**Figura 4.** Curvas de calibración del método de paraquat (a y b); glifosato (c y d).

Fuente: Elaboración propia

Validación

Los métodos voltamétricos para la cuantificación de paraquat y glifosato fueron validados (en la tabla 2 se presentan los atributos evaluados). Los límites de detección determinados para estos herbicidas fueron 130 y 40 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, los cuales están dentro de los valores de otros pesticidas reportados recientemente: 0,12-0,26 mg/L por espectrofotometría cinética (Ni et al. 2004) y 0,3-0,8 mg/L por técnicas voltamétricas (Dos Santos et al. 2010). La exactitud de los métodos estuvo por encima del 96 % y se presentó un mejor desempeño en el paraquat. En cuanto a la precisión, los resultados evidencian un porcentaje menor del 10 %, lo que indica la baja dispersión de los datos. El análisis de varianza de las soluciones analizadas en la validación indicó que no había diferencia significativa

entre los lotes y entre los analistas, lo que muestra que los métodos son reproducibles.

Los métodos validados fueron comparados con las técnicas de espectrofotometría UV-Vis, y los resultados revelaron que los métodos voltamétricos fueron superiores, es decir, el método es más sensible y registra concentraciones más bajas del analito en muestras de agua. Esta diferencia se evaluó por medio de un análisis de varianza de un factor en el que se tuvo como referencia la concentración de los estándares evaluados. No se presentó diferencia significativa en la concentración de los estándares de los plaguicidas por los dos métodos. El análisis fue realizado con un nivel de confiabilidad del 95 %. Con una muestra de agua, el primer método dio una concentración promedio de $5,29 \pm 0,7$ mg/L y el de voltametría, de $5,35 \pm 0,4$ mg/L.

Tabla 2. Atributos determinados de los métodos de validación

Atributo	Paraquat	Glifosato
Número de estándares	8	8
Rango lineal (mg/L)	0,2-3,0	0,05-2,0
Regresión lineal	$y = 1\text{E-}06x + 4\text{E-}07$	$y = 2\text{E-}06x + 9\text{E-}08$
Coeficiente de correlación	$R^2 = 0,9949$	$R^2 = 0,9919$
Nivel de confianza (%)	95	95
Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)	130	40
Límite de cuantificación ($\mu\text{g/L}$)	190	50 $\mu\text{g/L}$
Sensibilidad (I/ppm)	1,0E-07	2,0E-06
Recuperación adicionado alto (%)	81,28	85,32
Recuperación adicionado bajo (%)	90,16	87,54
Precisión (coeficiente de variación) (%)	4,23	6,04
Exactitud (%)	114,12	96,90

Fuente: Elaboración propia

Determinación de paraquat y glifosato en aguas superficiales

La aplicación de los métodos voltamétricos validados se llevó a cabo en la cuantificación de paraquat y glifosato en aguas provenientes de las veredas de Puente Boyacá, Bojirque y Montoya, del municipio de Ventaquemada (Boyacá).

En la tabla 3 se observan los resultados que evidencian la presencia de estos herbicidas en las tres veredas evaluadas. Se obtuvo un valor de paraquat entre 0,011 y 1,572 mg/L y de glifosato

entre 0,201 y 2,777 mg/L, cantidades superiores al límite máximo residual (LMR) según la Resolución 2115 de 2007 (Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial 2007), que es de 0,1 mg/L. En la tabla 3 se resaltan con negrita los valores que cumplen con la normatividad, lo que equivale al 6,6% de las muestras evaluadas. Esto indica que dichos compuestos están presentes en las fuentes hídricas cercanas a los cultivos y que pueden estar causando serios inconvenientes a la salud humana y a la de los animales que consumen este recurso.

Tabla 3. Cuantificación de glifosato y paraquat en aguas

Muestra	Glifosato (mg/L)			Paraquat (mg/L)		
	Vereda I	Vereda II	Vereda III	Vereda I	Vereda II	Vereda III
1	1,039	0,812	0,812	1,504	0,958	0,011
	1,046	0,792	0,847	1,417	0,925	0,011
	1,093	0,720	0,745	1,572	0,904	0,011
2	0,647	0,598	1,047	1,350	0,448	0,782
	0,633	0,511	1,046	1,419	0,480	0,759
	0,603	0,532	1,039	1,471	0,481	0,850
3	0,202	1,672	1,496	1,315	0,855	1,182
	0,204	1,914	1,619	1,369	0,883	1,174
	0,201	1,868	1,495	1,557	0,880	1,110
4	1,605	0,817	1,200	0,447	0,661	0,604
	1,653	0,830	1,209	0,393	0,615	0,636
	1,713	0,913	1,236	0,446	0,692	0,621
5	1,425	1,076	0,715	0,615	0,478	0,391
	1,489	1,051	0,751	0,606	0,503	0,409
	1,555	1,153	0,753	0,693	0,491	0,458

(Continúa)

(Continuación tabla 3)

Muestra	Glifosato (mg/L)			Paraquat (mg/L)		
	Vereda I	Vereda II	Vereda III	Vereda I	Vereda II	Vereda III
6	2,777	0,720	1,784	0,614	0,011	1,280
	2,301	0,788	1,843	0,683	0,011	1,251
	2,450	0,710	1,817	0,657	0,011	1,228
7	1,081	0,542	1,939	0,436	0,011	1,056
	1,071	0,608	2,073	0,420	0,011	1,029
	1,183	0,622	1,967	0,436	0,013	1,006
8	0,778	0,700	1,191	0,815	0,406	1,062
	0,654	0,631	1,087	0,737	0,414	1,094
	0,753	0,700	1,173	0,758	0,401	1,040
9	0,995	1,046	1,759	0,530	0,163	0,816
	0,962	1,125	1,623	0,491	0,145	0,839
	1,075	1,090	1,702	0,502	0,144	0,833
10	0,794	0,725	0,632	0,637	0,011	0,951
	0,695	0,710	0,593	0,659	0,011	0,960
	0,755	0,776	0,601	0,648	0,011	0,975

Fuente: Elaboración propia

A continuación, se presentan las características físicoquímicas de las muestras de agua analizadas: rango de pH de 4,96 a 8,75; conductividad de 4,91 a 802,0 μ S; turbiedad de 0,74 a 43,15 NTU; nitritos de 0,001 a 0,050 mg/L; nitratos de 0,13 a 22,00 mg/L; cloruros de 1,0 a 102,0 mg/L; y fosfatos de 0,01 a 1,00 mg/L. Algunos parámetros se salen de la normatividad vigente, como la turbiedad (máx. 2 NTU), el pH (6,5 a 9,0), los nitratos (máx. 10 mg/L) y los fosfatos (0,5 mg/L) (Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial 2007). Esto indica que algunas de las muestras no son aptas para el consumo humano.

Conclusión

Se validaron los métodos voltamétricos para la cuantificación de paraquat y glifosato en aguas. La precisión (por debajo del 6 %) y la exactitud (mayor de 96 %) evidencian la obtención de resultados confiables. La voltametría demostró ser superior a la espectroscopia UV-Vis, no solo en la sensibilidad, sino también en la facilidad de preparación de la muestra, reducción de reactivos y residuos y confiabilidad de los valores obtenidos.

En las muestras analizadas procedentes de las veredas de Puente Boyacá, Bojirque y Montoya —municipio

de Ventaquemada (Boyacá)—, se encontraron cantidades que sobrepasan el límite máximo residual (LMR) según la Resolución 2115 del Ministerio de la Protección Social y del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (2007). Lo anterior indica que estos herbicidas están siendo usados de forma excesiva, con la consecuente contaminación de las reservas hídricas aledañas a los cultivos, lo que puede causar un riesgo para la salud de los campesinos y los animales que utilizan esta agua para su consumo.

El monitoreo de residuos de plaguicidas en aguas, por tanto, es de crucial importancia para determinar el grado de exposición de una población y prevenir las posibles consecuencias toxicológicas

a largo plazo. Además, la implementación de programas de prevención en el uso correcto y racional de pesticidas reduciría los riesgos de intoxicaciones con este tipo de sustancias para la comunidad.

Descargo de responsabilidad

Este artículo es resultado del Convenio 0212-2013, titulado “Sistema de detección *in situ* de plaguicidas en la cadena de la papa al alcance de los agricultores” entre Colciencias y a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Las afirmaciones, juicios y opiniones expresados en este artículo corresponden a los autores y manifiestan que no existen conflictos de interés para ellos.

Referencias

- Alcaldía de Ventaquemada. 2014. Geografía. Boyacá: Alcaldía de Ventaquemada; [consultado 2016 abr 27]. http://www.ventaquemada-boyaca.gov.co/informacion_general.shtml#-geografia.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemists. 1990. Official methods of analysis agricultural chemicals contaminants. Paraquat in pesticide formulations, spectrophotometric method. Gaithersburg, EE. UU.: AOAC International. pp. 227-228.
- [APHA] American Public Health Association. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. Metropolitan Waterworks Authority; [consultado 2015 sep 16]. www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf.
- Bajwa AA. 2014. Sustainable weed management in conservation agriculture. *Crop Prot.* 65:105-113.
- Besagarahally L, Bhaskara N, Padmarajaiah N. 2006. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. *Helv Chim Acta.* 89(11):2686-2693.
- Bromilow R. 2004. Paraquat and sustainable agriculture. *Pest Manag Sci.* 60(4):340-349.
- [CDC] Centers for Disease Control and Prevention. 2013. Facts about paraquat; [consultado 2015 sept. 30]. <http://emergency.cdc.gov/agent/paraquat/basics/facts.asp>.
- Chen CM, Lua AC 2000. Lung toxicity of paraquat in the rat. *J Toxicol Environ Health A.* 60(7):477-487.

- Chen MX, Cao ZY, Jiang Y, Zhu ZW. 2013. Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 1272:90-99.
- Dallegrave E, Mantese FD, Coelho RS, Pereira JD, Dalsenter PR, Langeloh A. 2003. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate-Roundup in Wistar rats. *Toxicol Lett.* 142(1-2):45-52.
- Dedzo GK, Nanseu-Njiki CP, Ngameni E. 2012. Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: application to the electroanalysis of paraquat. *Talanta.* 99:478-486.
- Dos Santos LB, Infante CM, Masini JC. 2010. Development of a sequential injection-square wave voltammetry method for determination of paraquat in water samples employing the hanging mercury drop electrode. *Anal Bioanal Chem.* 396(5):1897-1903.
- El-Mhammedi MA, Achak M, Bakasse M, Bachirat R, Chtaini A. 2010. Accumulation and trace measurement of paraquat at kaolin-modified carbon paste electrode. *Mater Sci Eng C.* 30(6):833-838.
- [EPA] US Environmental Protection Agency. 2014. Drinking water contaminants - standards and regulations; [consultado 2015 sept 30]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants#Inorganic>.
- Eurachem. 2005. Métodos analíticos adecuados a su propósito. Segunda Edición. México: Cenam.
- Gasnier C, Dumont C, Benachour N, Clair E, Chagnon M-C, Séralini G-E. 2009. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology.* 262(3):184-191.

- Hu YS, Zhao YQ. 2011. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*. 271(1-3):150-156.
- Ibáñez M, Pozo OJ, Sancho JV, López FJ, Hernández F. 2006. Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 1134(1-2):51-55.
- Jiang J, Lucy CA. 2007. Determination of glyphosate using off-line ion exchange preconcentration and capillary electrophoresis-laser induced fluorescence detection. *Talanta*. 72(1):113-118.
- Kodama S, Ito Y, Taga A, Nomura Y, Yamamoto A, Chinaka S, Suzuki K, Yamashita T, Kemmei T, Hayakawa K. 2008. A fast and simple analysis of glyphosate in tea beverages by capillary electrophoresis with on-line copper(II)-Glyphosate complex formation. *J Health Sci*. 54 (5):602-606.
- Laguarda-Miro N, Werner-Ferreria F, García-Breijo E, Ibáñez-Civera J, Gil-Sánchez L, Garrigues-Baixaui J. 2012. Glyphosate detection by voltammetric techniques. A comparison between statistical methods and an artificial neural network. *Sensor Actuat B-Chem*. 171-172:528-536.
- Lan H, Jiao Z, Zhao X, He W, Wang A, Liu H, Liu R, Qu J. 2013. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO_2 oxidation process. *Sep Purif Technol*. 117:30-34.
- Li SP, Han JY, Sun P, Wu GY, Bai XY. 2014. Effect of SP-A/B in lipoic acid on acute paraquat poisoning. *World J Emerg Med*. 5(1):57-62.
- Ito M, Hori Y, Fujisawa M, Oda A, Katsuyama S, Hirose Y, Yoshioka T. 2005. Rapid analysis method for paraquat and diquat in the serum using ion-pair high-performance liquid chromatography. *Biol Pharm Bull*. 28(4):725-728.
- Ministerio de la Protección Social, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. 2007. Resolución 2115 de 2007, Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano; [consultado 2015 abr 28]. https://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/Legislaci%C3%B3n_del_agua/Resoluci%C3%B3n_2115.pdf.
- Monk PMS, Turner C, Akhtar SP. 1999. Electrochemical behaviour of methyl viologen in a matrix of paper. *Electrochim Acta*. 44(26):4817-4826.
- Ni Y, Qiu P, Kokot S. 2004. Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics. *Anal Chim Acta*. 516(1-2):7-17.
- Paixao P, Costa P, Bugalho T, Fidalgo C, Pereira LM. 2002. Simple method for determination of paraquat in plasma and serum of human patients by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B*. 775(1):109-113.
- Petersen IL, Tomasi G, Sørensen H, Boll ES, Bruun HC, Christensen JH. 2011. The use of environmental metabolomics to determine glyphosate level of exposure in rapeseed (*Brassica napus* L.) seedlings. *Environ Pollut*. 159(10):3071-3077.
- Rai MK, Das JV, Gupta VK. 1997. A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry. *Talanta*. 45(2):343-348.
- Jan MR, Shah J, Muhammad M, Ara B. 2009. Glyphosate herbicide residue determination in samples of environmental importance using spectrophotometric method. *J Hazard Mater*. 169(1-3):742-745.
- Rühling I, Schäfer H, Ternes W. 1999. HPLC online reductive scanning voltammetric detection of diquat, paraquat and difenzoquat with mercury electrodes. *Fresenius J Anal Chem*. 364(6):565-569.
- Saad B, Ariffin M, Saleh MI. 1998. Flow injection potentiometric determination of paraquat in formulations and biological samples. *Talanta*. 47(5):1231-1236.
- Sánchez-Bayo F, Hyne RV, Desselie KL. 2010. An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. *Anal Chim Acta*. 675(2):125-131.
- Sierra EV, Méndez MA, Sarria VM, Cortés, MT. 2008. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. *Quím Nova*. 31(2):220-226.
- Songa EA, Arotiba OA, Owino JH, Jahed N, Baker PG, Iwuoha EI. 2009. Electrochemical detection of glyphosate herbicide using horseradish peroxidase immobilized on sulfonated polymer matrix. *Bioelectrochemistry*. 75(2):117-123.
- Souza D, Machado SAS. 2005. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *Anal Chim Acta*. 546(1):85-91.
- Suntres ZE. 2002. Role of antioxidants in paraquat toxicity. *Toxicology*. 180(1):65-77.
- Taguchi VY, Jenkins SW, Crozier PW, Wang DT. 1998. Determination of diquat and paraquat in water by liquid chromatography (electrospray ionization) mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom*. 9(8):830-839.
- Teófilo RF, Reis EL, Reis C, Silva GA, Paiva JF, Kubota LT. 2008. Glyphosate determination in soil, water and vegetables using DPV optimized by response surface methodology. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 26(4):325-337.
- Teófilo RF, Reis EL, Reis C, Silva GA, Kubota LT. 2004. Experimental design employed to square wave voltammetry response optimization for the glyphosate determination. *J Braz Chem Soc*. 15(6):865-871.
- Tonle IK, Letaief S, Ngameni E, Walcarius A, Detellier C. 2011. Square wave voltammetric determination of lead(II) ions using a carbon paste electrode modified by a thiol-functionalized kaolinite. *Electroanalysis*. 23(1):245-252.
- Tseng S-H, Lo Y-W, Chang P-C, Chou S-S, Chang H-M. 2004. Simultaneous quantification of glyphosate, glufosinate, and their major metabolites in rice and soybean sprouts by gas chromatography with pulsed flame photometric detector. *J Agric Food Chem*. 52(13):4057-4063.
- Vega D, Agüí L, González-Cortés A, Yáñez-Sedeño P, Pingarrón JM. 2007. Voltammetry and amperometric detection of tetracyclines at multi-wall carbon nanotube modified electrodes. *Anal Bioanal Chem*. 389(3):951-958.

- Vreeken RJ, Speksnijder P, Bobeldijk-Pastorova I, Noij ThHM. 1998. Selective analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 794(1-2):187-199.
- Waiman CV, Avena MJ, Garrido M, Fernández B, Zanini GP. 2012. A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite. *Geoderma*. 170:154-158.
- Williams GM, Kroes R, Munro IC. 2000. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regul Toxicol Pharmacol*. 31(2):117-165.
- Yin H, Zhang Q, Zhou Y, Ma Q, Liu T, Zhu L, Ai S. 2011. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. *Electrochim Acta*. 56(6):2748-2753.
- Zou Y, Shi Y, Bai T, Tang J, Chen Y, Wang L. 2011. An improved approach for extraction and high-performance liquid chromatography analysis of paraquat in human plasma. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 879(20):1809-1812.